

Makroalg (*Microcystis aeruginosa*) ve Mikroalg (*Spirulina platensis*) Türlerinin Hidrojen Üretiminde Katalizör Olarak Değerlendirilmesi ve Performanslarının Kıyaslanması

Mustafa DURGUN¹, Saliha ÖZARSLAN², Mustafa KAYA³

¹Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Şanlıurfa.

²Amasya Üniversitesi, Teknik Bilimler M.Y.O., Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Amasya

³Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt.

Sorumlu yazar e-posta: mustafadurgun@harran.edu.tr

e-posta: saliha.ozarslan@amasya.edu.tr

e-posta: mustafakaya@siirt.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3012-7582>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5696-9644>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0622-3163>

Geliş Tarihi: 27.09.2022

Kabul Tarihi: 29.11. 2022

Öz

Bu çalışmada, *Spirulina platensis* mikroalg ve *Microcystis aeruginosa* makroalg türleri kullanılarak NaBH_4 'den metanoliz yoluyla hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Mikroalg ve makroalg türleri, çeşitli asitlerle muamele edilmiş ve katalitik performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. En verimli katalizör türünün belirlenmesinin ardından farklı reaksiyon parametrelerinin hidrojen üretimine etkisi araştırılmıştır. Bunun için, farklı NaBH_4 konsantrasyonları, farklı katalizör miktarları ve çeşitli deney sıcaklıklarında metanoliz deneyleri yapılmıştır. Fosil enerji kaynaklarının yerini alabilecek, yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı arayışının hız kazandığı günümüzde, ekonomik değeri olmayan atık malzemelerin bu alanda değerlendirilmesi iki katı yarar sağlamak yönünden oldukça ilgi çekicidir. Bu çalışmada, bu türden malzemelerin bu alanda başarıyla kullanılabilmesi görülmektedir. Ayrıca alg türlerinin katalitik performanslarına karşılaştırmalı olarak yer verilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır.

Anahtar kelimeler

Makroalg; Mikroalg;
Hidrojen; Katalizör;
Enerji

Valorization of Macroalgae (*Microcystis Aeruginosa*) and Microalgae (*Spirulina Platensis*) Species as Catalysts in Hydrogen Production and Comparison of Performances

Abstract

In this study, hydrogen production was carried out from NaBH_4 by methanolysis using *Spirulina platensis* microalgae and *Microcystis aeruginosa* macroalgae species. Microalgae and macroalgae species were treated with various acids and their catalytic performances were compared. After determining the most efficient catalyst type, the effect of different reaction parameters on hydrogen production was investigated. For this, methanolysis experiments were carried out at different NaBH_4 concentrations, different catalyst amounts and various experimental temperatures. Today, where the search for renewable and clean energy sources that can replace fossil energy sources is gaining momentum, the evaluation of waste materials with no economic value in this field is very interesting in terms of providing double benefits. In this study, it is seen that such materials can be used successfully in this field. In addition, the catalytic performances of algae species are given comparatively and the results are interpreted.

Keywords

Macroalgae;
Microalgae; Hydrogen;
Catalyst; Energy

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

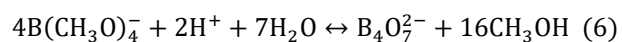
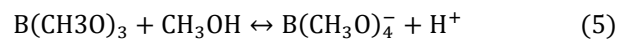
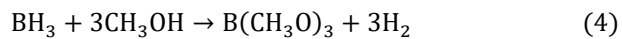
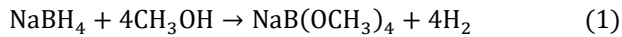
1. Giriş

Yenilenebilir enerji, güneş ışığı, rüzgar, dünyanın iç ısı, akan su, biyokütle, enerji bitkileri, endüstriyel, belediye ve tarım atıkları gibi geniş bir kaynak

yelpazesinden elde edilen çok çeşitli enerji türlerini tanımlar. Bu enerji türleri, tüm sektörlerde kullanılabilir olması, bol bulunması, süreklilik arz etmesi, yenilenebilir olması gibi avantajları ile dikkat çekmektedir (Bull 2001). Günümüzde hemen hemen

tüm ülkelerde enerji ihtiyacı petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmakta ve enerji tüketimi arttıkça karbon salınımı da artmaktadır. Fosil kaynaklar, çevreye ve insan yaşamına verdiği zararların yanı sıra tükeniyor olması ile de bilinmektedir (Güney 2019). Bu gibi ciddi gerekçeler ile fosil yakıtların kullanımının azaltılması hedeflenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının bu amaç için kullanılarak fosil yakıtların yerini alması, son zamanlarda araştırmacılar için ilgi çekici konulardan biridir (Hansen *et al.* 2019).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitlilik göstermesi sayesinde, kısıtlı alanda bulunan fosil yakıtların aksine her ülke kendi enerji üretimini gerçekleştirerek dışa bağımlılık azaltılabilir. Bu durum daha ucuz enerji kullanımına olanak sağlar (Pao and Fu 2013). Yenilenebilir enerji çeşitlerinden biri de hidrojenidir. Hidrojen yeryüzünde en bol bulunan elementtir. Birçok enerji kaynağından çeşitli yöntemlerle hidrojen üretilebilir (Alrikabi 2014). Hidrojen enerjisi, taşınması kolay, çok yönlü, kullanışlı, verimli, güvenli ve çevreye uyumlu olması sayesinde oldukça cazip bir enerji türüdür. Ancak hidrojenin depolanması, hidrojen ekonomisinin geliştirilmesindeki en önemli zorluklardan biridir. Yüksek basınçlı gaz veya sıvı halinde depolama gibi yaygın kullanılan yöntemler yeterince kullanışlı değildir (Zhang *et al.* 2015). Bunun yerine yüksek hidrojen içerikleri sayesinde kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin potansiyel hidrojen depoları olması beklenmektedir. Bunlar arasında, NaBH₄ gibi bor bazlı bileşikler dikkat çeken kimyasallardandır (Umegaki *et al.* 2009).



Eşitlik 1-6'da verilen reaksiyonlar sonucunda NaBH₄'den metanoliz yoluyla hidrojen üretilir. Reaksiyonun daha hızlı ve verimli bir şekilde gerçekleşmesi için bir katalizöre ihtiyaç vardır.

Katalizörler, herhangi bir değişikliğe uğramadan kimyasal bir reaksiyonu başlatan veya reaksiyonun hızını değiştiren maddelerdir (Özarslan *et al.* 2021). Son zamanlarda daha ucuz ve çevre dostu olduğu için organik malzemelerin katalizör malzemesi olarak kullanımına ağırlık verilmektedir (Akdemir *et al.* 2022, Bekirogullari *et al.* 2021, Fangaj and Ceyhan 2020, Kaya 2020, Kaya and Bekiroğulları 2019, Wang *et al.* 2022).

Bu çalışmada, NaBH₄'ün metanolizinde katalizör malzemesi olarak *Spirulina platensis* mikroalg ve *Microcystis aeruginosa* makroalg türlerinin kullanımı araştırılmıştır. Literatürde *Spirulina platensis* (Karakas *et al.* 2021, Kaya 2019, Kaya and Bekirogullari 2019a, 2019b, Kaya *et al.* 2019, Saka 2021, Saka *et al.* 2020a, 2020b) ve *Microcystis aeruginosa* (Avcı Hansu 2021, Duman *et al.* 2020, Inal *et al.* 2021) alglerinin, NaBH₄'ten hidrojen üretiminde katalizör malzemesi olarak kullanımı örneklerine rastlamak mümkündür. Ancak bu çalışmada bir mikroalg türü olan *Spirulina platensis* ve makroalg türü olan *Microcystis aeruginosa* çeşitli asitlerle desteklenerek katalizörlerin katalitik performansları, NaBH₄ metanoliz yoluyla hidrojen üretiminde karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan katalizörler 5g alg ile 3M HCl, 3M CH₃COOH ve 3M H₃PO₄ asit çözeltileri karıştırılarak numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler, etüvde 80 °C sıcaklıkta, 24 saat kurutulmuştur ve daha sonra 400 °C sıcaklıkta, 45 dakika azot ortamında karbonizasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen katalizörler distile su ile yıkanarak kurutulmuştur. Son olarak elde edilen katalizörler son olarak öğütülerek toz halinde kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Yukarı kısımda da belirtildiği üzere alg türlerinin asit ile muamele edilmesi işleminde HCl (hidroklorik asit), CH₃COOH (asetik asit) ve H₃PO₄ (fosforik asit) kullanılmıştır. En verimli asit türünün belirlenmesinin ardından seçilen katalizör ile performans deneyleri yapılmıştır. Performans deneyleri gerçekleştirilirken metanoliz deneylerinde başlangıç reaksiyon şartları; 0,25 g NaBH₄, 0,1 g

katalizör, 10 ml metanol ve deney sıcaklığı 30 °C olarak belirlenmiştir. Daha sonra farklı NaBH₄ miktarları, katalizör miktarları ve deney sıcaklıklarının hidrojen üretimi üzerine etkisi araştırılmıştır. En son olarak katalizör art arda beş metanoliz deneyine tabi tutularak dayanıklılığı ve yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik kapsamında her bir deneyden sonra kullanılan katalizör ayrıştırılmış, yıkanmış ve kurutularak tekrar kullanılmıştır.

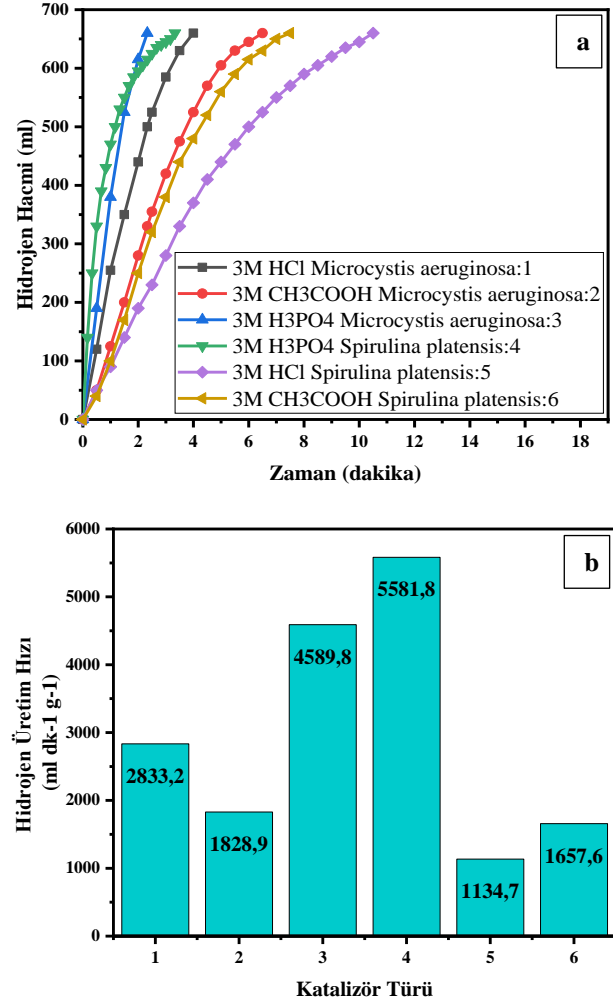
3. Bulgular

3.1. Farklı asit çeşitlerinin hidrojen üretimi üzerine etkisi

Çalışmada kullanılan mikroalg türü *Spirulina platensis* ve makroalg türü *Microcystis aeruginosa*, 3M HCl, 3M CH₃COOH ve 3M H₃PO₄ olmak üzere üç farklı asit ile muamele edilerek en verimli asit türünün belirlenmesi amaçlanmıştır ve sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Deneyler; % 2,5 NaBH₄ ve 0,1 g katalizör ile 10 ml CH₃OH (metanol) varlığında 30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü üzere yapılan deneyler sonucunda, *Spirulina platensis* için en iyi sonuç 3M H₃PO₄ ile yapılan deney sonucunda elde edilmiş ve maksimum hidrojen üretim hızı 5581,8 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon süresi yaklaşık 3,5 dakikada tamamlanmıştır. En kötü sonuç ise *Microcystis aeruginosa*'nın 3M HCl ile yapılan deneye ait olup maksimum hidrojen üretim hızı 1134,7 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak elde edilmiştir. Reaksiyon 10,5 dakika sürmüştür. Bir diğer asit türü olan CH₃COOH ve *Spirulina platensis* ile yapılan deney için ise HGR (hidrojen üretim hızı) 1657,6 ml dk⁻¹ g⁻¹ ve reaksiyon süresi 7,5 dakika olarak kaydedilmiştir.

Microcystis aeruginosa için ise en verimli asit türü H₃PO₄ olarak belirlenmiştir. Ancak hidrojen üretim hızının, *Spirulina platensis* ile elde edilenden daha düşük olduğu tespit edilmiştir (4589,8 ml dk⁻¹ g⁻¹). Ancak reaksiyon en kısa bu katalizör ile yaklaşık 2,5 dakika olarak belirlenmiştir. *Microcystis aeruginosa* için HCl ve CH₃COOH asit türlerinde HGR sırasıyla, 2833,2 ve 1828,9 ml dk⁻¹ g⁻¹ ve reaksiyon süresi sırasıyla 4 ve 6,5 dakika olarak kaydedilmiştir. Görüldüğü üzere alg türleri için en verimli asit türü aynıdır (H₃PO₄) ancak *Spirulina platensis* mikroalg

türü, *Microcystis aeruginosa* makroalg türüne kıyasla daha yüksek verime sahiptir. Bunun olası nedeni, *Spirulina platensis* mikroalg türünün yüzey yapısının mikro düzeyde olması sebebiyle daha iyi etkileşim gösterdiği ve sonuç olarak katalitik aktivitesinin daha iyi düzeyde olduğu düşünülmektedir.



Şekil 1. Çeşitli asit türleri içeren alg katalizörleri kullanılan ortamın hidrojen hacminin zamana göre değişimi (a), maksimum hidrojen üretim hızı (b) (Reaksiyon Koşulları: NaBH₄=0,25 g, Katalizör=0,1 g, CH₃OH=10 ml, T=30 °C).

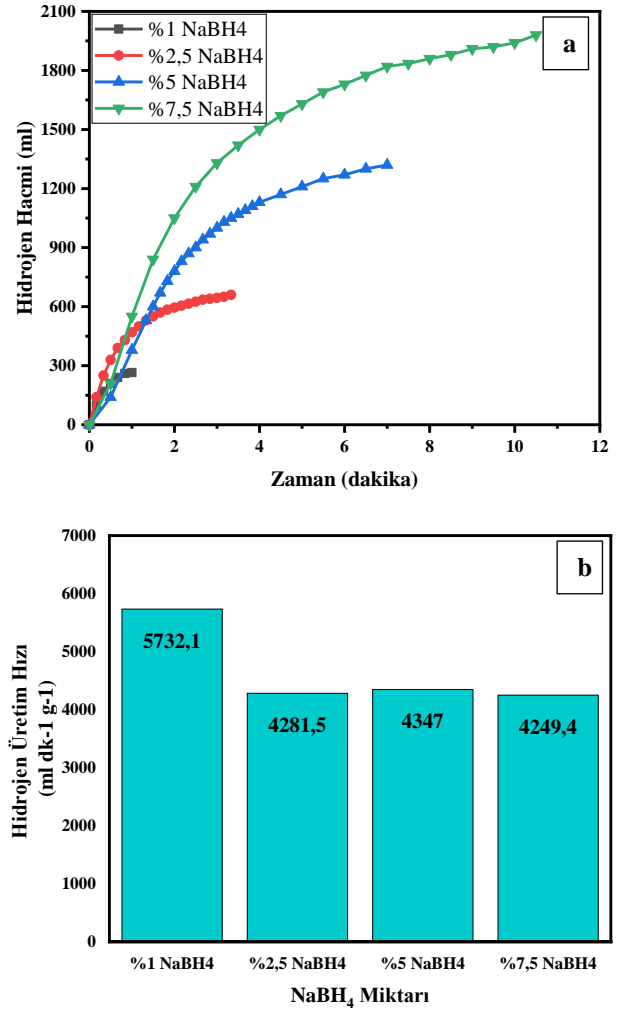
Literatürde, Saka vd. (Saka *et al.* 2020b) Co-B katalizörleri için destek malzemesi olarak H₃PO₄ ile muamele edilmiş *Spirulina Platensis* mikroalg kullanmışlardır. Saka ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, H₃PO₄ ile muamele edilmiş olan mikroalg ile desteklenen CoB katalizörü kullanıldığında NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi yaklaşık 7 dakika ve maksimum hidrojen üretim hızı 3940 ml dk⁻¹ g⁻¹ sonucunu elde

etmişlerdir. Sonuç olarak bu çalışmada da 3M H₃PO₄ ile muamele edilmiş mikroalg (*Spirulina Platensis*) destek malzemesinin karbon içeriğinin, hidrojen üretimi üzerinde en iyi etkiye sahip katalizör olduğu tespit edilmiştir.

3.2. NaBH₄ miktarının hidrojen üretimi üzerine etkisi

Çalışmanın devamında, en iyi verime sahip bu katalizör kullanılarak en yüksek hidrojen üretimi elde edilebilmesi için optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle ilk olarak NaBH₄ miktarının hidrojen üretimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bunun için % 1, 2,5, 5 ve 7,5 oranlarında NaBH₄ kullanılarak metanoliz deneyleri yapılmıştır ve diğer reaksiyon koşulları; katalizör=0,1, metanol=10 ml, sıcaklık=30 °C olarak belirlenmiştir. Şekil 2, %1, 2,5, 5 ve 7,5 oranlarında NaBH₄'ün dört ayrı reaksiyonu için hidrojen hacminin zamana bağlı değişimini ve maksimum hidrojen üretim hızlarını göstermektedir. Deneyler sonucunda, NaBH₄ miktarı arttıkça reaksiyon sürelerinin uzadığı tespit edilmiştir. HGR miktarları birbirine yakın değerlerde olmakla birlikte, en yüksek HGR değeri %1 NaBH₄ miktarında 5732,1 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. En düşük verim ise %7,5 NaBH₄ miktarında 4249,4 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

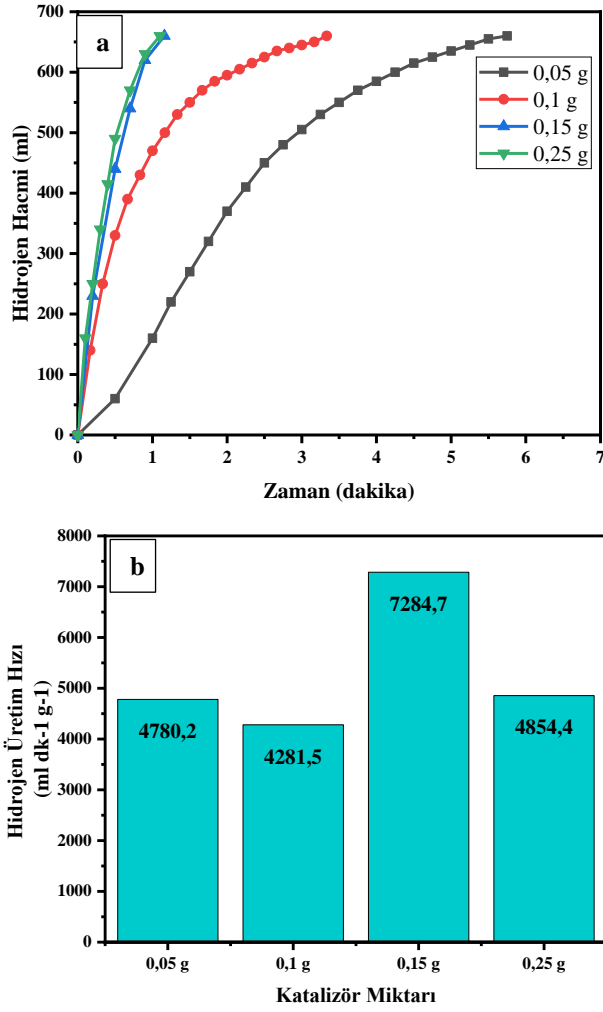
Kaya (2019) yaptığı çalışmasında, SSMS-CH₃COOH-NiB (nikel bor yüklü asetik asit ile muamele edilmiş *Spirulina Platensis* mikroalg) katalizörü ile NaBH₄ konsantrasyonunun farklı yüzdelerinin (%1, %2,5, %5 ve %7,5) hidrojen üretim reaksiyonu üzerindeki etkisini araştırmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızları % 1, 2,5, 5 ve 7,5 için sırasıyla 2626, 3047, 3666 ve 3555 ml dk⁻¹ g⁻¹ ölçülmüştür. %1 ile %5 konsantrasyonları arasında bir artış ve ardından neredeyse sabit kalma eğilimi ve hatta hafif bir düşüş tespit edilmiştir. Hidrojen üretim hızının azalmasının ana nedeni, çözeltinin yüksek viskozitesi olarak yorumlanmıştır. NaBH₄ aktif bölgeleri kaplayarak SSMS-CH₃COOH-NiB katalizör yüzeyinin katalitik aktivitesini bloke edebileceği öne sürülmüştür.



Şekil 2. Farklı NaBH₄ miktarları için hidrojen hacminin zamana göre değişimi (a), maksimum hidrojen üretim hızı (b) (Reaksiyon Koşulları: NaBH₄=% 1, 2,5, 5, ve 7,5, Katalizör=0,1 g, CH₃OH=10 ml, T=30 °C).

3.3. Katalizör miktarının hidrojen üretimi üzerine etkisi

Katalizör miktarının NaBH₄ metanolizinde hidrojen üretimine etkisini araştırmak için 0,05, 0,1, 0,15 ve 0,25 g miktarlarında katalizör kullanılmıştır ve sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Diğer deney koşulları sabit tutulmuştur (NaBH₄=0,25 g, V_{metanol}=10 ml, T=30 °C). Şekil 3, elde edilen deney sonuçlarını göstermektedir. Buna göre en çok verim alınan katalizör miktarı 0,15 g olarak belirlenmiştir. HGR miktarı 7284,7 ml dk⁻¹ g⁻¹ ve reaksiyon süresi 1,16 dakikadır. Katalizör miktarı arttıkça reaksiyon süresi uzamıştır. Ancak HGR miktarlarında böyle bir uyum söz konusu değildir. En düşük hidrojen üretim hızı 0,1 g katalizör ile 4281,5 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3. Çeşitli katalizör miktarları için hidrojen hacminin zamana göre değişimi (a), maksimum hidrojen üretim hızı (b) (Reaksiyon Koşulları: NaBH₄=0,25 g, Katalizör=0,05, 0,1, 0,15 ve 0,25 g, CH₃OH=10 ml, T=30 °C).

Literatürde, Saka *et al.* (2020a) NaBH₄ metanolizinde hidrojen üretiminde kullanmak üzere, metal içermeyen *Spirulina Platensis* mikroalg katalizörünü sentezlemişlerdir ve katalizör miktarının etkisini ölçmek için 0,05-0,25 g aralığında dört farklı miktarda katalizör ile metanoliz deneyleri yapmışlardır. Deneyler sonucunda katalizör miktarının 0,25 gramdan 0,05 grama azaltıldığında, reaksiyon süresinin 1,33 dakikadan 2,5 dakikaya uzadığı tespit edilmiştir. Katalizör miktarındaki artışa bağlı olarak HGR değerlerinde kademeli bir azalma olduğu belirtilmiş ve bunun sebebinin düşük NaBH₄ miktarına kıyasla katalizör miktarının fazla olması olarak açıklanmıştır.

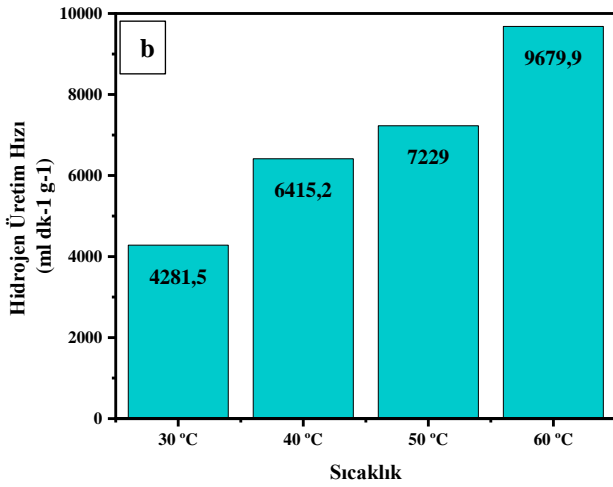
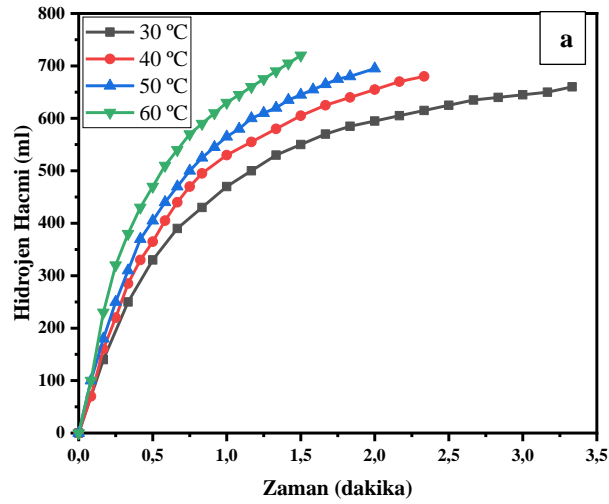
3.4. Reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretimi üzerine etkisi

Bu bölümde ise deney koşullarından bir diğeri olan sıcaklığın hidrojen üretimini nasıl etkileyeceğini gözlemlemek üzere farklı sıcaklıklarda metanoliz deneyleri yapılmıştır. Bunun için 30, 40, 50 ve 60 °C kullanılmıştır. Şekil 4'te görüldüğü üzere reaksiyon süresi 30 °C'de 3,33 dakikadan sıcaklık arttıkça 1,5 dakikaya (60 °C) kısalmıştır.

Sıcaklığın reaksiyon süresine olduğu gibi HGR değerine de olumlu etki gösterdiği tespit edilmiştir. Öyle ki sıcaklık arttıkça hidrojen üretim hızı artmıştır. 30, 40, 50 ve 60 °C deney sıcaklıklarında HGR değeri sırasıyla 4281,5, 6415,2, 7229 ve 9679,9 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Buna göre *Spirulina platensis*-H₃PO₄ katalizörü için en yüksek hidrojen üretimi verimi 60 °C deney sıcaklığında 9679,9 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda, farklı bir katalizör türü ile karşılaştırma yapabilmek için Ali vd. (Ali *et al.* 2019)'nin yaptığı çalışma incelenmiştir. Çalışmada, NaBH₄ metanolizinden H₂ üretimi için katalizör olarak kitosan kaplı selüloz pamuk lifleri kullanılmıştır. Yazarlar, sıcaklığın etkisini araştırmak üzere 0, 10, 22, 30 ve 45 °C sıcaklıklarda deneyler yapmıştır. Aynı şekilde sıcaklığın artırılmasının reaksiyon süresini ve hidrojen üretim hızını olumlu etkilediği tespit edilmiştir.

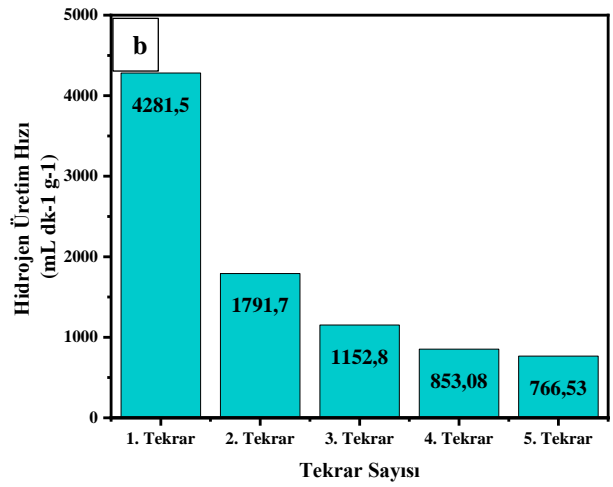
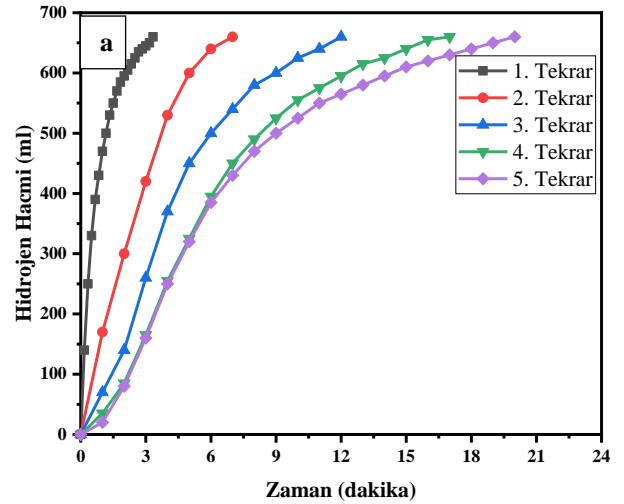
3.5. Katalizörün yeniden kullanılabilirliği

Son olarak, *Spirulina Platensis*-H₃PO₄ katalizörünün dayanıklılığı ve yeniden kullanılabilirliği art arda yapılan beş metanoliz deneyiyle test edilmiştir (Şekil 5). Şekilden de görüleceği gibi katalizörün hidrojen üretim hızı, birinci deneyden beşinci deneye 4281,5 ml dk⁻¹ g⁻¹'den 766,53 ml dk⁻¹ g⁻¹'a düşmüş ve reaksiyon süresi 3,3 dakikadan 20 dakikaya uzamıştır. Katalizörün etkinliğinin kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi, ikinci deney itibarıyla her bir deney için katalizörün ayrıştırılması, saf su ile yıkanması ve kurutulması aşamalarındaki kütle ve özellik kaybı olarak gösterilebilir.



Şekil 4. Farklı deney sıcaklıklarında hidrojen hacminin zamana göre değişimi (a), maksimum hidrojen üretim hızı (b) (Reaksiyon Koşulları: $\text{NaBH}_4=0,25$ g, Katalizör=0,1 g, $\text{CH}_3\text{OH}=10$ ml, $T=30, 40, 50$ ve 60 °C).

Literatürde, Karakaş *et al.* (2021), hidrojen üretiminde kullanılmak üzere sentezledikleri atık *Spirulina Platensis* destekli Pd-Co katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin belirlemek amacıyla beş kez art arda metanoliz deneyine tabi tutmuşlardır. Sonuçlara göre Katalizörün dördüncü kullanıma kadar neredeyse %100 dönüşüm sağladığı tespit edilmiş, ancak beşinci kullanımda katalitik aktivitenin azaldığı görülmüştür. Yazarlar, bunun nedeninin deneylere hazırlık aşamasında oluşabilecek katalizör kaybı nedeniyle NaBH_4 'ün metanolizi için yetersiz katalitik aktif bölgelerin gelişmesi olabileceğini belirtmişlerdir. Bunun diğer nedeni de, metanoliz sırasında NaBH_4 bozunması nedeniyle çözeltideki artan sodyum tetrametoksiborat konsantrasyonu ve çözeltinin viskozitesindeki artış olarak açıklanmıştır.



Şekil 5. Katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin tayininde her bir deney için hidrojen hacminin zamana göre değişimi (a), maksimum hidrojen üretim hızı (b) (Reaksiyon Koşulları: $\text{NaBH}_4=0,25$ g, Katalizör=0,1 g, $\text{CH}_3\text{OH}=10$ ml, $T=30$ °C).

4. Tartışma ve Sonuç

Fosil enerji kaynaklarının yerini alabilecek yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı arayışının hız kazandığı günümüzde, ekonomik değeri olmayan atık malzemelerin bu alanda değerlendirilmesi iki katı yarar sağlamak yönünden oldukça ilgi çekicidir. Bu çalışmada, *Spirulina platensis* mikroalg ve *Microcystis aeruginosa* makroalg türleri kullanılarak NaBH_4 'den metanoliz yoluyla hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı asit türleri kullanılmış ve her iki alg türü için de en verimli asit türünün H_3PO_4 olduğu belirlenmiştir. Ancak *Spirulina platensis* mikroalg türünden, *Microcystis aeruginosa* makroalg türüne kıyasla daha yüksek verim elde edilmiştir. Bunun nedeni, mikroalg türünün gözenek yapısının mikro düzeyde olması sebebiyle daha iyi etkileşim göstermesi olarak yorumlanmıştır.

Belirlenen en verimli katalizör olan *Spirulina platensis* mikroalg- H_3PO_4 katalizörü varlığında, en yüksek hidrojen verimini elde etmek için farklı $NaBH_4$ konsantrasyonları, farklı katalizör miktarları ve farklı sıcaklıklar kullanılarak deneyler yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır. Bu parametrelerden elde edilen maksimum hidrojen üretim hızı sonuçları sırasıyla aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- %1 $NaBH_4$ için $5732,1 \text{ ml dk}^{-1}\text{g}^{-1}$
- 0,15 gram katalizör için $7284,7 \text{ ml dk}^{-1}\text{g}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.

En yüksek hidrojen üretimi verimi ise 0,25 gram $NaBH_4$, 0,1 gram katalizör ve 10 ml metanol varlığında $9679,9 \text{ ml dk}^{-1}\text{g}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.

Sonuç olarak, *Spirulina platensis* mikroalg ve *Microcystis aeruginosa* makroalg türleri arasında *Spirulina platensis* mikroalg türü, $NaBH_4$ metanoliz yoluyla hidrojen üretiminde katalizör malzemesi olarak gözenek yapısı sayesinde daha başarılı sonuçlar vermiştir. Mikroalg ve makroalg türlerinin katalizör performanslarını kıyaslamak için literatürde bulunan diğer türlerin kullanımı da değerlendirilebilir. Böylece deney sayısının artmasıyla daha sağlıklı sonuçlara ulaşılabileceği düşünülmektedir.

5. Kaynaklar

Akdemir, M., Karakaş, D. E. and Kaya, M., 2022. Synthesis of a Dual-Functionalized Carbon-Based Material as Catalyst and Supercapacitor for Efficient Hydrogen Production and Energy Storage: Pd-Supported Pomegranate Peel. *Energy Storage*, **4**, e284.

Ali, F., Khan, S. B. and Asiri, A. M., 2019. Chitosan Coated Cellulose Cotton Fibers as Catalyst for the H_2 Production from $NaBH_4$ Methanolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 4143-4155.

Alrikabi, N., 2014. Renewable Energy Types. *Journal of Clean Energy Technologies*, **2**, 61-64.

Avcı Hansu, T., 2021. Study of the Activity of a Novel Green Catalyst Used in the Production of Hydrogen from Methanolysis of Sodium Borohydride. *MANAS Journal of Engineering*, **9**, 115-121.

Bekirogullari, M., Abut, S., Duman, F. and Hansu, T. A., 2021. Lake Sediment Based Catalyst for Hydrogen Generation Via Methanolysis of Sodium Borohydride: An Optimization Study with Artificial Neural Network Modelling. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **134**, 57-74.

Bull, S. R., 2001. Renewable Energy Today and Tomorrow. *Proceedings of the IEEE*, **89**, 1216-1226.

Duman, F., Atelge, M., Kaya, M., Atabani, A., Kumar, G., Sahin, U. and Unalan, S., 2020. A Novel *Microcystis Aeruginosa* Supported Manganese Catalyst for Hydrogen Generation through Methanolysis of Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 12755-12765.

Fangaj, E. and Ceyhan, A. A., 2020. Apricot Kernel Shell Waste Treated with Phosphoric Acid Used as a Green, Metal-Free Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 17104-17117.

Güney, T., 2019. Renewable Energy, Non-Renewable Energy and Sustainable Development. *International Journal of Sustainable Development & World Ecology*, **26**, 389-397.

Hansen, K., Breyer, C. and Lund, H., 2019. Status and Perspectives on 100% Renewable Energy Systems. *Energy*, **175**, 471-480.

Inal, I. I. G., Akdemir, M. and Kaya, M., 2021. *Microcystis Aeruginosa* Supported-Mn Catalyst as a New Promising Supercapacitor Electrode: A Dual Functional Material. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 21534-21541.

Karakaş, D. E., Akdemir, M., Atabani, A. and Kaya, M., 2021. A Dual Functional Material: *Spirulina Platensis* Waste-Supported Pd-Co Catalyst as a Novel Promising Supercapacitor Electrode. *Fuel*, **304**, 121334.

Kaya, M., 2019. Nib Loaded Acetic Acid Treated Microalgae Strain (*Spirulina Platensis*) to Use as a Catalyst for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Methanolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **41**, 2549-2560.

Kaya, M., 2020. Production of Metal-Free Catalyst from Defatted Spent Coffee Ground for Hydrogen

- Generation by Sodium Borohydride Methanolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 12731-12742.
- Kaya, M. and Bekiroğullari, M., 2019a. Investigation of Hydrogen Production from Sodium Borohydride Methanolysis in the Presence of Al₂O₃/Spirulina Platensis Supported Co Catalyst. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **16**, 69-76.
- Kaya, M. and Bekiroğullari, M., 2019b. Sodium Borohydride Methanolysis in the Presence of a Carbon Supported Co-B Catalysts Produced from Agricultural Waste. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, **6**, 80-86.
- Kaya, M., Bekiroğullari, M. and Saka, C., 2019. Highly Efficient Cob Catalyst Using a Support Material Based on Spirulina Microalgal Strain Treated with ZnCl₂ for Hydrogen Generation Via Sodium Borohydride Methanolysis. *International Journal of Energy Research*, **43**, 4243-4252.
- Özarslan, S., Atelge, M. R., Kaya, M. and Ünalın, S., 2021. A Novel Tea Factory Waste Metal-Free Catalyst as Promising Supercapacitor Electrode for Hydrogen Production and Energy Storage: A Dual Functional Material. *Fuel*, **305**, 121578.
- Pao, H. T. and Fu, H. C., 2013. Renewable Energy, Non-Renewable Energy and Economic Growth in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **25**, 381-392.
- Saka, C., 2021. Oxygen and Nitrogen-Doped Metal-Free Microalgae Carbon Nanoparticles for Efficient Hydrogen Production from Sodium Borohydride in Methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 26298-26307.
- Saka, C., Kaya, M. and Bekiroğullari, M., 2020a. Spirulina Microalgal Strain as Efficient a Metal-Free Catalyst to Generate Hydrogen Via Methanolysis of Sodium Borohydride. *International Journal of Energy Research*, **44**, 402-410.
- Saka, C., Kaya, M. and Bekiroğullari, M., 2020b. Spirulina Platensis Microalgae Strain Modified with Phosphoric Acid as a Novel Support Material for Co-B Catalysts: Its Application to Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 2872-2883.
- Umegaki, T., Yan, J. M., Zhang, X.-B., Shioyama, H., Kuriyama, N. and Xu, Q., 2009. Boron-and Nitrogen-Based Chemical Hydrogen Storage Materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 2303-2311.
- Wang, T., Jiang, T., Zhang, H. and Zhao, Y., 2022. Advances in Catalysts for Hydrogen Production by Methanolysis of Sodium Borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 14589-14610.
- Zhang, Y.-h., Jia, Z.-c., Yuan, Z.-m., Yang, T., Qi, Y. and Zhao, D.-l., 2015. Development and Application of Hydrogen Storage. *Journal of Iron and Steel Research International*, **22**, 757-770.